

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 823 442 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.02.1998 Patentblatt 1998/07

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 246/00**, G11B 7/24,
C07C 255/50, C07C 255/54,
C09K 19/38

(21) Anmeldenummer: 97112809.5

(22) Anmeldetag: 25.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 07.08.1996 DE 19631864

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Berneth, Horst, Dr.
51373 Leverkusen (DE)

- Claussen, Uwe, Dr.
51379 Leverkusen (DE)
- Kostromine, Serguei, Dr.
53913 Swisttal (DE)
- Neigl, Ralf, Dr.
51373 Leverkusen (DE)
- Ruebner, Joachim, Dr.
10409 Berlin (DE)
- Ruhmann, Ralf, Dr.
12619 Berlin (DE)

(54) Photoadressierbare Seitengruppenpolymere

(57) Die Erfindung stellt eine optische Methode bereit, die anhand 6 einfacher Messungen eine Aussage über die Eignung von Antennen (Gruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können) für den Einbau in photoadressierbare Polymeren zuläßt.

EP 0 823 442 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft photoadressierbare Seitengruppenpolymere, in denen sich durch Bestrahlung eine hohe Doppelbrechung induzieren läßt, so daß sie sich zur Herstellung von Bauelementen für die Speicherung optisch angebotener Information oder als optisch schaltbare Komponenten eignen.

Als photoadressierbare Seitengruppenpolymere hat man spezielle verzweigte Polymere empfohlen: An einem linearen Rückgrat sitzen - über als Abstandshalter wirkende Molekülteile verbunden - Seitengruppen unterschiedlicher Art, von denen eine Art ("A" genannt) elektromagnetische Strahlung absorbieren kann und eine andere Art ("M" genannt) eine mesogene, formanisotrope Gruppe darstellt.

Um die Wechselwirkung der mesogenen Gruppen nicht zu behindern, hat man die mesogenen Gruppen in der Vergangenheit meist über ein Sauerstoffatom an die abstandshaltende Gruppe gekoppelt, weil man bisher angenommen hat, daß höherwertige Atome mit ihren Substituenten an dieser Stelle aufgrund ihres Raumbedarfs die Wechselwirkung und damit die Photoadressierbarkeit behindern.

Der Mechanismus der photoadressierten Ausrichtung beruht wahrscheinlich auf der Möglichkeit, durch elektromagnetische Strahlung eine Ausrichtung der mesogenen Gruppen und damit eine Änderung des Ordnungszustands zu erreichen. Die bislang bekannten photoadressierbaren Polymeren sind allerdings noch mit dem Nachteil behaftet, daß die erzeugbaren Änderungen des Ordnungszustands zu gering sind, die Änderung des Ordnungszustands zu langsam erfolgt und/oder die eingeschriebenen Muster beim Lagern langsam wieder verblassen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Polymere bereitzustellen, die diese Nachteile nicht oder in geringerem Ausmaß besitzen.

Überraschenderweise wurde nun ein Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmbar Wechselwirkung der Gruppe A, die elektromagnetische Strahlung absorbieren kann, gegenüber einem Standard und der Qualität der Photoadressierbarkeit des Polymeren gefunden. Diese Erkenntnis ermöglicht es, die Eignung der Gruppen A vor deren Einbau in das Polymer zu prüfen.

Gegenstand der Erfindung sind also Polymere mit einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette und davon abzweigenden kovalent gebundenen Seitengruppen der Formeln



worin

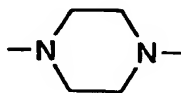
S^1, S^2 die Atome O, S oder den Rest NR^0 bedeuten,

R^0 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

T^1, T^2 den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch -O-, $-NR^0$ - oder $-OSiR^0_2O$ -unterbrochen sein kann und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann, bedeuten

Q^1, Q^2 eine direkte Bindung, -O-, $-COO$ -, $-OCO$ -, $-CONR^0$ -, $-NR^0CO$ - oder $-NR^0$ -bedeuten oder

$S^1T^1Q^1$ oder $S^2T^2Q^2$ eine bivalente Gruppe der Formel



bedeuten

A eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung aufnehmen kann, bedeutet

M eine mesogene, formanisotrope Einheit bedeutet und

n eine ganze Zahl von 2 bis 12 bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß A einen Extinktionsmodul $\Delta\Delta E$ von größer als 0,2 (gemessen wie unten angegeben) besitzt.

Für die Zwecke der Erfindung wird der Wert $\Delta\Delta E$ an einer Verbindung der Formel $H-Q^1-A$ oder $HS^1T^1Q^1A$ gemessen, wobei Q^1 , S^1 , T^1 und A die oben angegebene Bedeutung besitzen und H für den Wasserstoffrest steht.

Der Extinktionsmodul $\Delta\Delta E$ wird aus den Extinktionsänderungen ΔE der langwelligen Flanke der Absorptionsbande von 3 Lösungen folgender Stoffe bestimmt, nämlich

Lösung A $H-Q^1-A$ oder $HS^1T^1Q^1A$ wird in möglichst niedriger Konzentration in einem möglichst wenig polaren Lösungsmittel gelöst. Hierbei wird die Konzentration vorzugsweise so gewählt, daß sich bei der Messung der Absorption eine möglichst steile Kante ergibt. Bei Farbstoffen, die in der Regel eine hohe molare Extinktion haben, ist diese Konzentration vorzugsweise 10^{-3} molar.

Lösung B In dem gleichen Lösungsmittel wird der Standard in möglichst hoher Konzentration, vzw. 1 molar, gelöst und die Absorptionskante aufgenommen.

Lösung C Diese Lösung enthält $H-Q^1-A$ oder $HS^1T^1Q^1A$ und den Standard in den Konzentrationen der Lösungen A und B.

Man erhält also 3 Absorptionskanten: Die des Standards, die i.a. kurzwellig liegt, sowie die Absorptionskante der Lösung A und die zu ihr langwellig parallel verschobene Kante der Lösung C.

An der längstwelligen Kante, also der Lösung C, definiert die zur Extinktion 0,8 gehörende Wellenlänge die Bezugswellenlänge λ . Man liest nun bei den Wellenlängen λ und $\lambda + 50$ jeweils die Extinktionswerte E der drei Lösungen A, B und C ab, wobei

$$E_{\text{Lösung C}} > E_{\text{Lösung A}} > E_{\text{Lösung B}}$$

Zur Ermittlung des Wertes von ΔE bildet man für die Wellenlängen λ und $\lambda + 50$ die folgenden Differenzen:

$$\Delta E_A = E(\lambda)_{\text{Lösung A}} - E(\lambda + 50)_{\text{Lösung A}}$$

$$\Delta E_B = E(\lambda)_{\text{Lösung B}} - E(\lambda + 50)_{\text{Lösung B}}$$

$$\Delta E_C = E(\lambda)_{\text{Lösung C}} - E(\lambda + 50)_{\text{Lösung C}}$$

Aus diesen drei Differenzen erhält man die Extinktionszunahme des Farbstoffs durch die Anwesenheit des Standards als die Differenz $\Delta\Delta E$:

$$\Delta\Delta E = \Delta E_C - (\Delta E_B + \Delta E_A)$$

Der Standard soll möglichst polar und/oder polarisierbar sein. Die Polarität des Lösungsmittels soll möglichst gering sein.

In einer bevorzugten Form wird als Standard 1,3-Dinitrobenzol verwendet und als Lösungsmittel Dioxan.

Wie oben erklärt, soll A elektromagnetische Strahlung absorbieren können. Die Absorptionsmaxima (λ_{max}) bevorzugter Gruppen A können im nahen IR, im Bereich des sichtbaren Lichts oder im UV, vorzugsweise im Wellenlängenbereich von 320-1500 nm, insbesondere von 350 bis 800 nm, liegen. Sofern im Rahmen dieser Erfindung die Begriffe "Chromophor" oder "Farbstoff" gebraucht werden, sind sie nicht auf den Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts beschränkt, sondern beziehen sich auf die Gruppen A.

Gruppen A, die $\Delta\Delta E$ -Werte über 0,2 ergeben, können aus den Resten folgender Farbstoffklassen ausgewählt werden (vgl. z.B. G. Ebner und D. Schulz, Textilfärberei und Farbstoffe, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1989):

I. Azofarbstoffe

1. Monoazofarbstoffe, wie z.B.

C.I. Mordant Yellow 1

C.I. Mordant Blue 78

C.I. Disperse Blue 79

C.I. Disperse Yellow 5

2. Disazofarbstoffe, wie z.B.

C.I. Mordant Yellow 16
C.I. Disperse Yellow 23
C.I. Basic Brown 1
C.I. Disperse Yellow 7

II. Chinoide Farbstoffe

1. Chinoide Dispersions- und Beizenfarbstoffe, wie z.B.

C.I. Disperse Orange 11
C.I. Disperse Blue 5
C.I. Disperse Blue 7
C.I. Mordant Violet 26
C.I. Mordant Blue 23

III. Metallkomplex-Farbstoffe

C.I. Ingrain Blue 14

IV. Merochinoide Farbstoffe

1. Diphenylmethanfarbstoffe, wie z.B.

Basic Yellow 3

2. Triphenylmethanfarbstoffe, wie z.B.

C.I. Basic Violet 3,
C.I. Basic Green 4,
C.I. Mordant Blue 1
C.I. Mordant Blue 28

3. Chinoniminfarbstoffe, wie z.B.

C.I. Solvent Blue 22

4. Acridinfarbstoffe, wie z.B.

Acridinorange 2 G

5. Thioxanthenfarbstoffe, wie z.B.

Pyronin G, C.I. 45005

6. Phenazinfarbstoffe, wie z.B.

C.I. Solvent Blue 7

7. Phenoxazinfarbstoffe, wie z.B.

C.I. Mordant Blue 10

8. Phenothiazinfarbstoffe, wie z.B.

C.I. Mordant Blue 51

9. Quadratsäurefarbstoffe, wie z.B.

aus EP-A 0 145 401 bekannt

5 **V. Polymethinfarbstoffe**

umfassend Kationo-, Aniono- und Mero-(=Neuro)cyanine sowie Hemicyanine, wie z.B.

10 C.I. Disperse Yellow 31
C.I. Disperse Blue 354
C.I. Disperse Red 196
C.I. Disperse Yellow 99

VI. Nitro- und Nitrosofarbstoffe wie z.B.

15 C.I. Disperse Yellow 42
C.I. Disperse Yellow 1

VII. Heterocyclische Farbstoffe

20 1. Perinone, wie z.B.

C.I. Disperse Yellow 58

25 2. Naphthalimide, wie z.B.

Disperse Yellow 11

3. Chinophthalon, wie z.B.

30 Disperse Yellow 54, Disperse Yellow 64

4. Cumarine, wie z.B.

35 bekannt aus DE 15 94 845, 16 70 999, 20 65 076

5. Pyrazoline, wie z.B.

bekannt aus DE 11 55 418, 14 45 705, 14 19 329

40 6. Stilbenfarbstoffe, wie z.B.

C.I. Fluoreszent Brightener 30
C.I. Fluoreszent Brightener 46

45 Insbesondere können die Gruppen A aus den einbindigen Resten folgender Verbindungen ausgewählt werden:

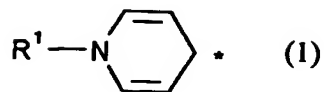


50 worin

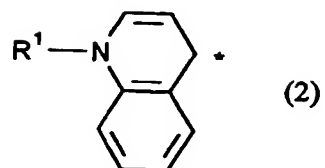
Het¹

55

5

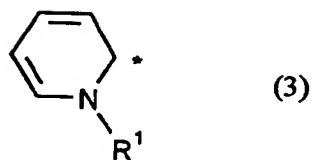


10



15

20



25

30

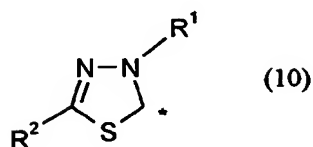
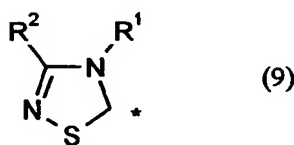
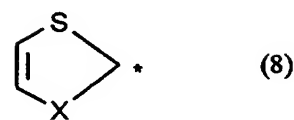
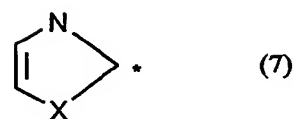
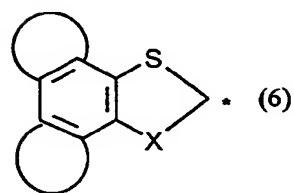
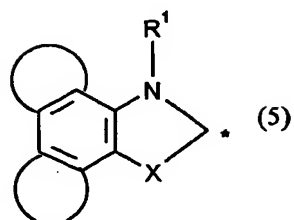
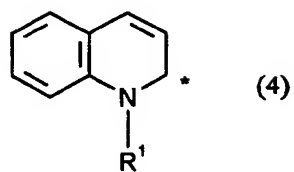
35

40

45

50

55

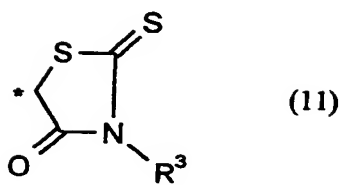


55

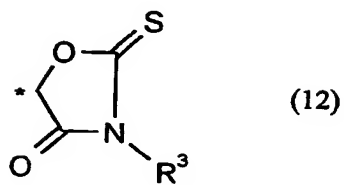
Z
n
Het²

CH-CH oder N-N,
Null oder 1,

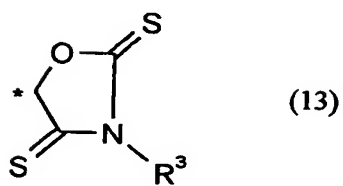
5



10

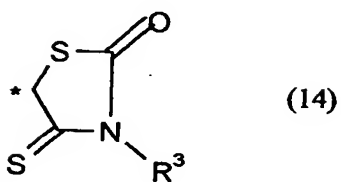


15



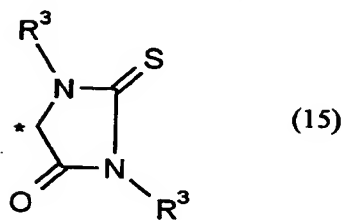
20

25



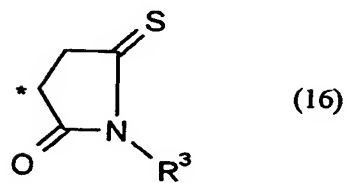
30

35



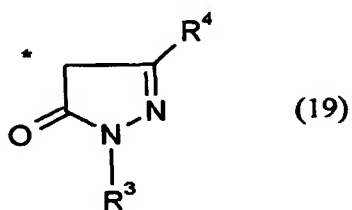
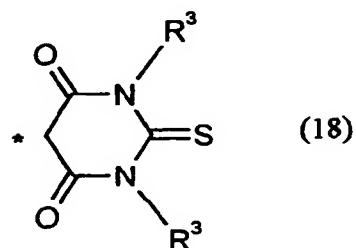
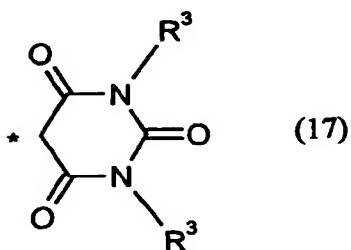
40

45



50

55



35

40

R¹
R²
R³
R⁴
X
R⁸

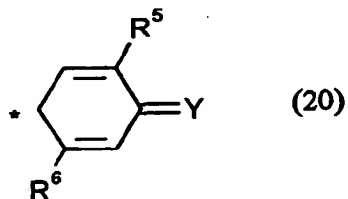
C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Aryloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₆-C₁₂-Arylthio, Mono- oder
Di-C₁-C₄-alkylamino, C₆-C₁₂-Arylamino, C₁-C₄-Alkyl-C₆-C₁₂-arylamino, Chlor,
C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₅-Aralkyl,
C₁-C₆-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, CN, COOR³, CO-R³,
O, S, Se, NR¹, CR²₂,
C₁-C₆-Alkyl bedeuten, die Sternchen die Position der exocyclischen C=C-Doppelbindung charakteri-
sieren und die bogenförmigen Linien in den Strukturen (5) und (6) Wasserstoff oder -CH=CH-
CH=CH- bedeuten;

Het¹ (= Z)ₙ = Het³ (II)

45

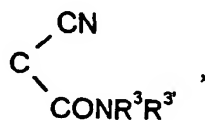
worin

Het³



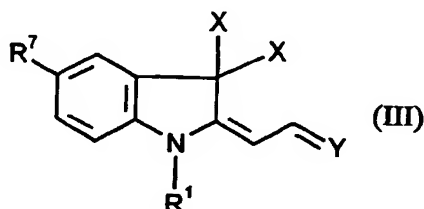
R⁵
R⁶
Y

Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor,
Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, CN, NO₂, NHCOR³ oder NHSO₂R³,
Sauerstoff, C(CN)₂, C(CN)COOR³ oder

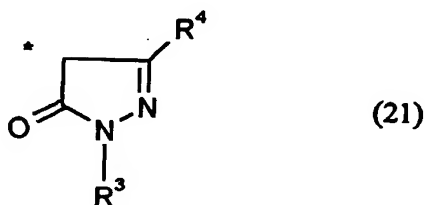


Het¹, Z, n,
R^{3'}

bedeuten,
das Sternchen und R³ die oben unter (I) angegebene Bedeutung besitzen und
unabhängig von R³ für die oben unter R³ angegebene Bedeutung steht;

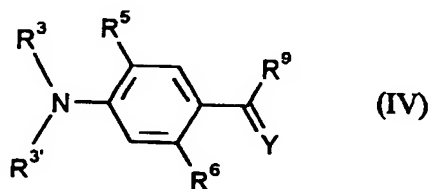


worin
die oben unter (II) angegebene Bedeutung - mit Ausnahme von Sauerstoff - und zusätzlich



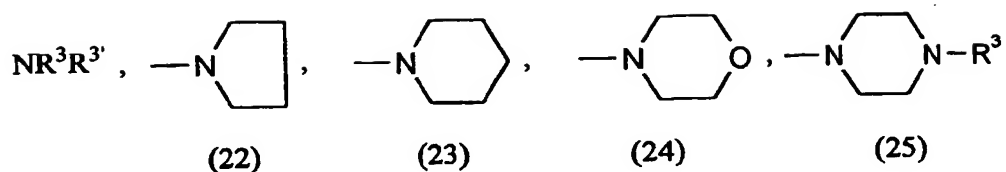
X, R¹, R³, R⁴
R⁷

und das Sternchen die oben unter (I) angegebene Bedeutung besitzen und
Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, COOR³, Chlor, NO₂, CN bedeuten;

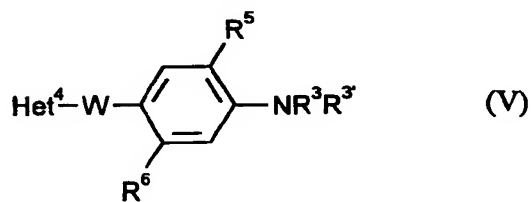


R³, R^{3'}
R⁵, R⁶
Y
R⁹
R^{3'}

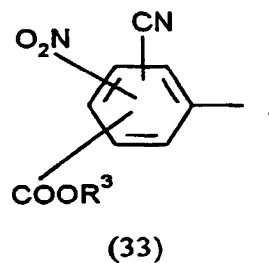
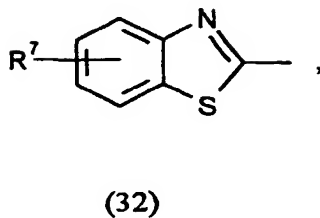
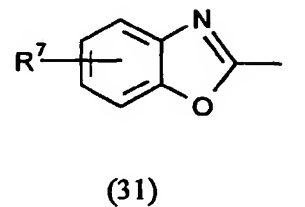
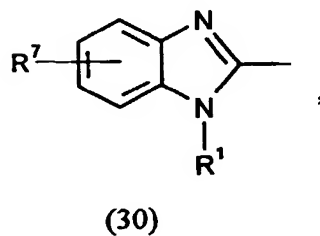
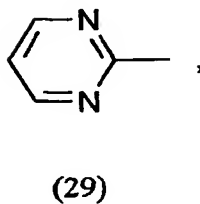
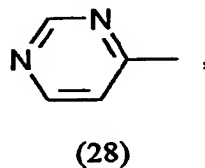
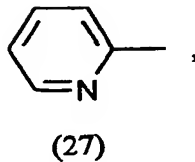
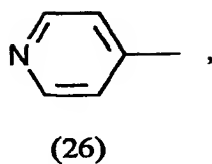
worin
unabhängig voneinander die oben unter (I) für R³ angegebene Bedeutung,
die oben unter (II) angegebene Bedeutung und
die oben unter (III) angegebene Bedeutung besitzen,
Wasserstoff C₁-C₆-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, CN oder COOR³ und außerdem zusätzlich
Wasserstoff,

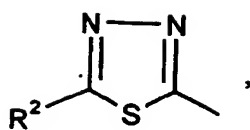


R^3 und R^5 und zusammen $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ bedeuten;

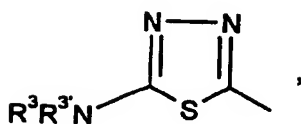


worin
 Het^4

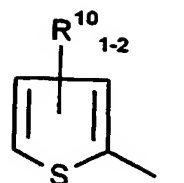




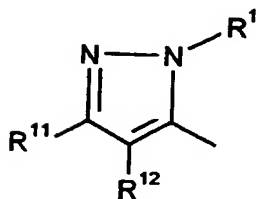
(34)



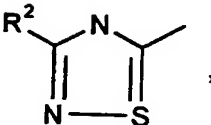
(35)



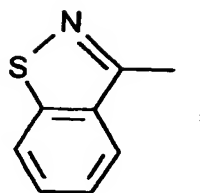
(36)



(37)



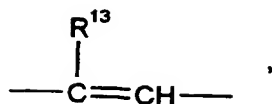
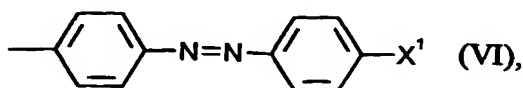
(38)



(39)

W

-N=N- oder

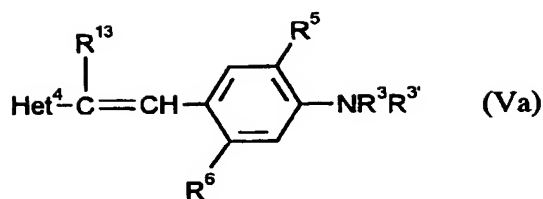
R¹⁰R¹¹R¹²R¹³CN, NO₂ oder COOR³,C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Chlor, Amino, C₁-C₇-Acylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino,C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₁₂-Aryl, CN, COOR³,Wasserstoff, CN oder NO₂ bedeuten und R¹, R², R⁷, R³, R^{3'}, R⁵, R⁶ die bei (I), (III) und (IV) angegebene Bedeutung besitzen;X¹

worin

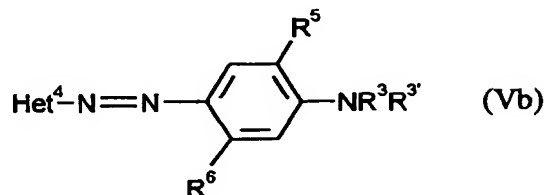
Wasserstoff, Hydroxyl, Mercapto, CF₃, CCl₃, CBr₃, Halogen, Cyan, Nitro, COOR¹⁹, C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Aryloxy, C₆-C₁₂-Arylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, NR¹⁹, R²⁰, NH-CO-R¹⁹, NH-SO₂-R¹⁹, NH-CO-NR¹⁹R²⁰, NH-CO-O-R¹⁹ oder SO₂-CF₃ bedeutet, worin R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,

wobei einer der Reste R¹ bis R¹³ (einschließlich R³), insbesondere einer der Reste R¹ und R³, eine Einfachbindung, die die Anknüpfung an die Gruppe Q¹ ermöglicht, darstellt, wobei im Falle der Reste R¹, R³ und R^{3'}, Q¹ dann für eine Einfachbindung steht.

Besonders bevorzugte Verbindungen (V) entsprechen den Formeln



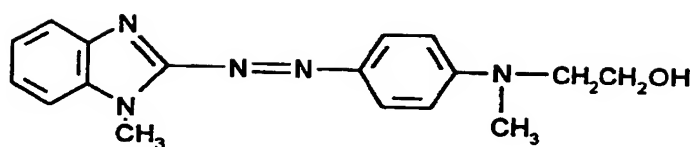
worin Het^4 für eine der Strukturen 26 bis 33 steht und



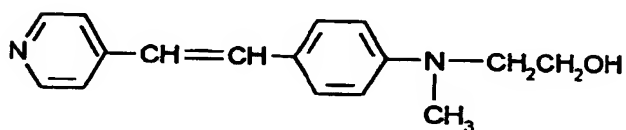
worin Het^4 für eine der Strukturen 26, 27, 30, 32 oder 34 bis 39 steht.

Wie eingangs geschildert, ist die Gruppe A über die Zwischenglieder Q^1 , T^1 und S^1 an die Hauptketten der erfindungsgemäßen Polymeren gebunden. Die oben genannten Farbstoffe können diese Zwischenglieder bereits ganz oder teilweise enthalten; vgl. Legende der Substituenten. Unter als A geeigneten Farbstoffen sind also die jeweils um solche bereits enthaltenen Zwischenglieder verkürzten Farbstoffe zu verstehen. Andererseits können Farbstoffe, soweit sie die Zwischenglieder Q^1 , T^1 , S^1 nicht oder nur teilweise enthalten, durch entsprechende Reaktion zu den gewünschten reaktiven Derivaten umgesetzt werden, die dann zum Aufbau der erfindungsgemäßen Polymeren geeignet sind.

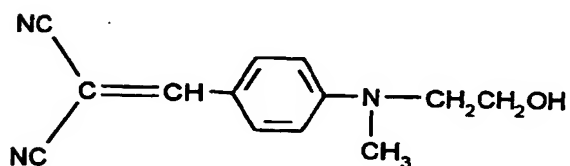
Die Einheit $-\text{Q}^1-\text{T}^1-\text{S}^1-$ kann also z.B. für $-\text{NR}^0-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ stehen. So lassen sich bei gegebener Gruppe A geeignete Verbindungen der Struktur $\text{A}-\text{NR}^0-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ zur Einführung von A in die erfindungsgemäßen Polymeren oder in die zu polymerisierenden Monomeren bereitstellen. (Bei anderer Bedeutung von Q^1 , T^1 , S^1 gilt Analoges). Geeignete solche Verbindungen können also beispielsweise die folgenden Verbindungen umfassen:



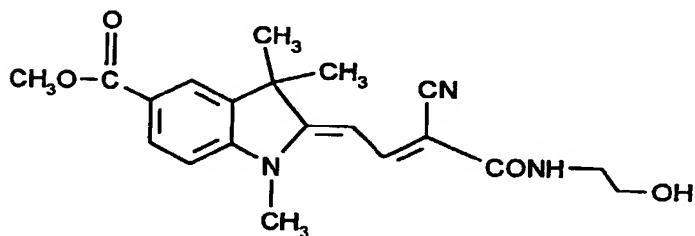
(VII)



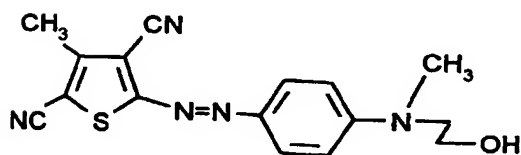
(VIII)



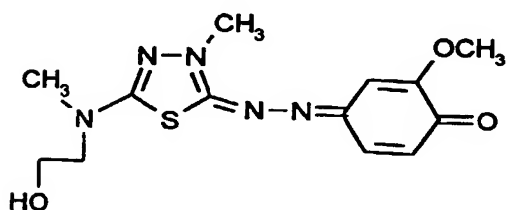
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

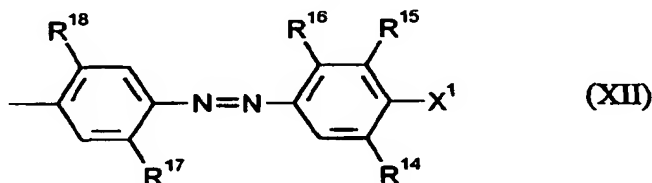
In Ergänzung der obigen Definitionen bedeutet pro Rest A einer der Substituenten R¹ bis R¹³ (einschließlich R³), insbesondere einer der Reste R¹ und R³, eine Einfachbindung, die die Anknüpfung an die Gruppe Q¹ ermöglicht.
Die Verbindungen

- (1) A - Q¹ - T¹ - S¹ - H
- (2) A - Q¹ - T¹ - S¹ - OC - CH = CH₂
- (3) A - Q¹ - T¹ - S¹ - OC - C(CH₃) = CH₂
- (4) A - Q¹ - T¹ - S¹ - (CH₂)_n - OH
- (5) A - Q¹ - T¹ - S¹ - CH₂ - CHOH - CH₃



worin A, Q¹, T¹, S¹ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und n für eine ganze Zahl von 2 bis 12 steht, und die Acrylate und Methacrylate der Verbindungen 4 bis 6 sind unseres Wissens neu und deswegen auch Gegenstand dieser Erfindung. Die Verbindungen können analog den Verfahren für ähnliche Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren enthalten keine Gruppen A der Formel



worin

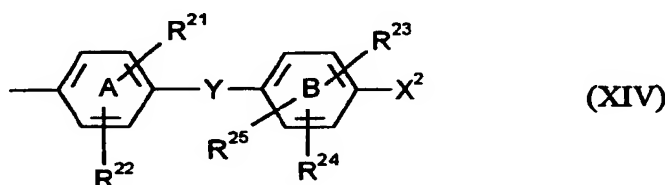
R¹⁴ bis R¹⁶ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, Hydroxyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Phenylthio, Halogen, CF₃, CCl₃, CBr₃, Nitro, Cyan, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, COOR¹, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl bedeuten,

R¹⁷ Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Hydroxyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Acylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino bedeutet,

R¹⁸ Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Hydroxyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenoxy bedeutet,

X¹ Wasserstoff, Hydroxyl, Mercapto, CF₃, CCl₃, CBr₃, Halogen, Cyan, Nitro, COOR¹⁹, C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Aryloxy, C₆-C₁₂-Arylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, NR¹⁹, R²⁰, NH-CO-R¹⁹, NH-SO₂-R¹⁹, NH-CO-NR¹⁹R²⁰, NH-CO-O-R¹⁹ oder SO₂-CF₃ bedeutet, worin R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

Bevorzugte mesogene Einheiten M entsprechen der Formel



worin

R²¹ bis R²⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, CF₃, Nitro, SO₂CH₃, SO₂NH₂ oder Cyan bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten R²¹ bis R²⁵ ungleich Wasserstoff sein muß,

Y eine direkte Bindung, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -O-, -NH-, -N(CH₃)- oder -N=N- und

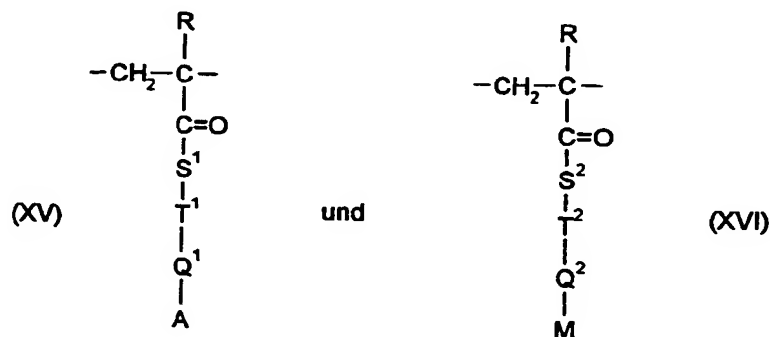
X² Wasserstoff, Hydroxyl, Mercapto, CF₃, CCl₃, CBr₃, Halogen, Cyan, Nitro, COOR¹⁹, C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Aryloxy, C₆-C₁₂-Arylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Ami-

nocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, NR¹⁹R²⁰, NH-CO-R¹⁹, NH-SO₂-R¹⁹, NH-CO-NR¹⁹R²⁰, NH-CO-O-R¹² oder SO₂-CF₃ bedeutet, worin R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,

5 wobei aber

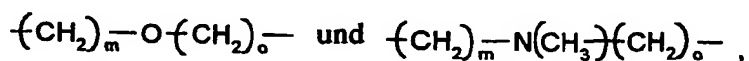
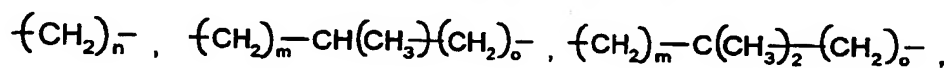
R²¹ bis R²⁵ alle für Wasserstoff stehen wenn A einem Rest der Formel (VI) entspricht.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymeren enthalten allein wiederkehrende Einheiten mit den Seitengruppen I und II, und zwar vorzugsweise solche der Formeln



mit R = H oder Methyl.

25 Bevorzugte Beispiele der Gruppen T¹ und T² sind unabhängig voneinander

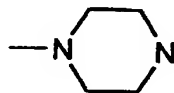


35 worin

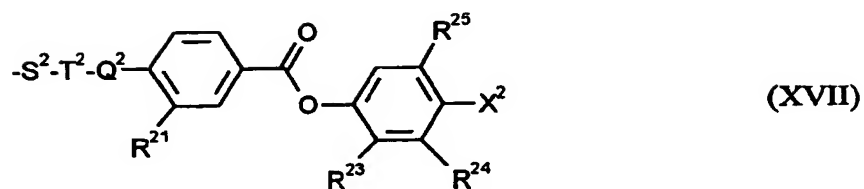
n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist und

m und o unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 2 sind, deren Summe mindestens 1 beträgt.

40 Ebenfalls bevorzugt ist S¹T¹Q¹ oder S²T²Q² =



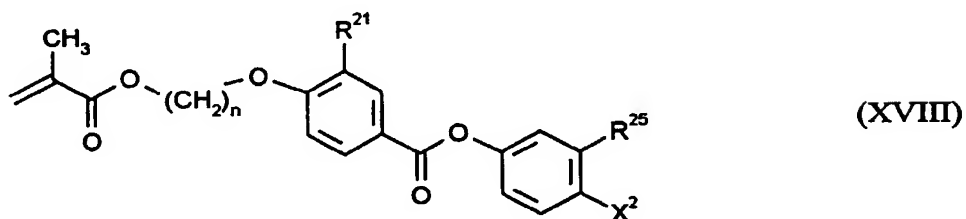
50 Als bevorzugte Seitengruppen II kommen insbesondere solche der Formel



10
worin

X^2 , T^2 , Q^2 und R^{21} bis R^{25} die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Frage.

15 Bevorzugte Monomere zur Einführung der Seitengruppen II entsprechen der Formel



30
worin

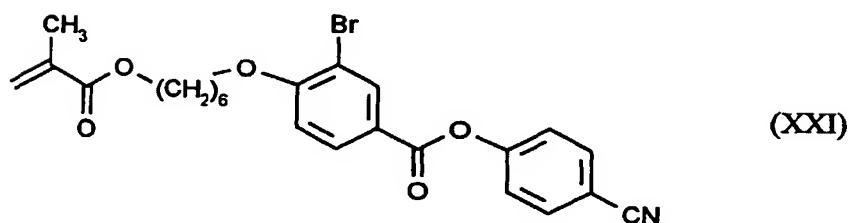
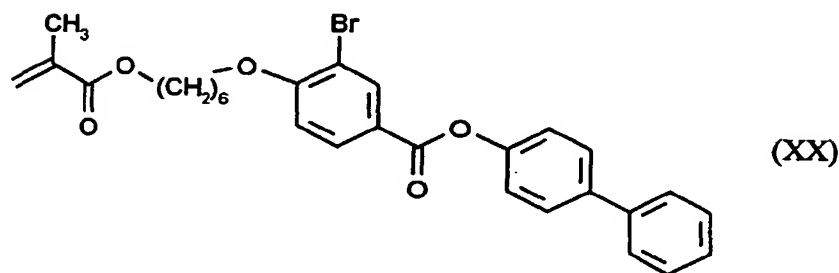
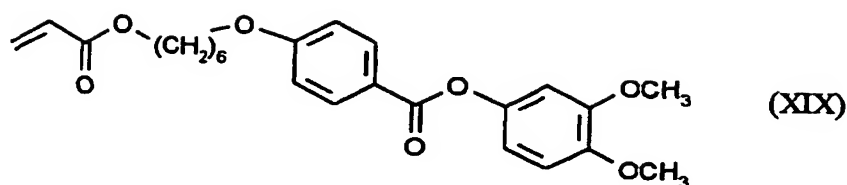
n eine ganze Zahl von 2 bis 6,

R^{21} , R^{25} unabhängig voneinander für H, F, Cl, Br, OH, OCH₃, CH₃, CF₃, NO₂ oder CN stehen und

35 wenigstens einer der Substituenten R^{21} und R^{25} ungleich H sein muß und

X^2 H, F, Cl, Br, CN, NO₂, COOR¹⁹, C₅-C₁₂-Cydoalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₆-C₁₂-Aryl bedeuten und R^{19} , R^{21} und R^{25} die oben angegebene Bedeutung haben.

40 Beispiele für derartige Monomere sind

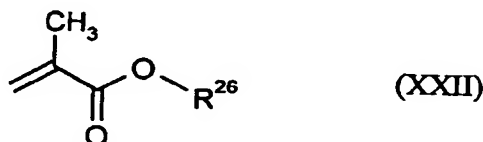


30 Vorzugsweise wird die Hauptkette der Seitengruppenpolymeren von Monomeren, die die Seitengruppen (I) tragen, von Monomeren, die die Seitengruppe (II) tragen und gegebenenfalls weiteren Monomeren gebildet, wobei insbesondere der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (I) aufweisen, 25 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-%, der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (II) aufweisen, 20 bis 75 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-%, und der Anteil der weiteren Monomeren 0 bis 50 Mol-% betragen, jeweils bezogen auf die Summe sämtlicher eingebauter

35 Monomereinheiten.

Als "weitere" wiederkehrende Einheiten kommen alle Bausteine in Betracht, die sich chemisch in das Seitengruppenpolymer einbauen lassen. Sie dienen im wesentlichen lediglich dazu, die Konzentration der Seitengruppen I und II im Polymer zu verringern und bewirken also quasi einen "Verdünnungs"effekt. Im Falle von Poly(meth)acrylaten umfassen die "weiteren" Monomeren ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Monomere, die bevorzugt α -substituierte Vinylgruppen oder β -substituierte Allylgruppen tragen, bevorzugt Styrol; aber auch beispielsweise kernchlorierte und -alkylierte bzw. -alkenylierte Styrole, wobei die Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten können, wie z.B. Vinyltoluol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Chlorstyrole; Vinylderivate von Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Vinylacetat; Vinylpyridin, Vinylnaphthalin, Vinylcyclohexan, Acrylsäure und Methacrylsäure und/oder ihre Ester (vorzugsweise Vinyl-, Allyl- und Methallylester) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, ihre Amide und Nitrile, Maleinsäureanhydrid, -halb- und -diester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, -halb- und -diamide und cyclische Imide wie N-Methylmaleinimid oder N-Cyclohexylmaleinimid; Allylverbindungen wie Allylbenzol und Allylester, wie Allylacetat, Phthalsäurediallylester, Isophthalsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Allylcarbonate, Diallylcarbonate, Triallylphosphat und Triallylcyanurat.

Bevorzugte "weitere" Monomere entsprechen der Formel



worin

R^{26} für einen gegebenenfalls verzweigten C_1 - C_6 -Alkylrest oder einen wenigstens einen weiteren Acrylrest enthaltenden Rest steht.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können auch mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (I) fällt, oder mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (II) fällt, oder mehrere Seitengruppen sowohl der Definition von (I) als auch von (II) enthalten, davon kann auch eine Seitengruppe der Definition (I) der Formel XIII entsprechen. Im Falle des Vorhandenseins von Seitenketten der Struktur (I) und (II) hat in vorteilhafter Weise wenigstens eine

Gruppe Q^1 bzw. Q^2 die Bedeutung $-O-C_6H_4-COO-$ oder $-O-C_6H_4-CONR^{19}$.
Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens $40^\circ C$. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen im allgemeinen ein als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

Die Strukturelemente mit hoher Formanisotropie und hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit sind die Voraussetzung für hohe Werte der optischen Anisotropie. Durch die Struktur der Polymeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente (I) und (II) so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nichtphotochromen Seitengruppen bewirkt wird.

Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen (I) und (II) Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, daß die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppe (I) eine gleichgerichtete - sogenannte kooperative - Umorientierung der Seitengruppe (II) bewirkt.

In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden ($\Delta n = 0,01$ bis $0,2$, vorzugsweise $0,01$ bis $0,1$). Die Werte sind denen vergleichbar, die in Monodomanen flüssigkristalliner Polymerer erhalten wurden, oder sind sogar größer als diese. Sie sind signifikant größer im Vergleich zu amorphen Polymeren ohne diese Strukturelemente.

Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Seitengruppenpolymeren Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit ihre optischen Eigenschaften moduliert.

Als Licht wird vorzugsweise linear polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande der photoinduzierbar konfigurationsveränderlichen Seitengruppen (I) liegt.

Die Herstellung der Seitengruppenmonomeren und ihre Polymerisation können nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden (beispielsweise DD 276 297, DE 3 808 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987)).

Die Herstellung isotroper Filme gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoating, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragenden Film durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von > 100 K/min, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssig-kristallinen Polymeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

Die Schichtdicke liegt vorzugsweise zwischen $0,1 \mu m$ und $1 mm$, besonders zwischen $0,5$ und $100 \mu m$.

Die lichtinduzierte Orientierung der Seitengruppen bzw. das Einschreiben von Information erfolgt durch Bestrahlung mit für die photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Gruppe A geeignetem aktinischem Licht. Dies führt zu einer winkelabhängigen Photos Selektion, die eine Umorientierung der photochromen Gruppen und - durch einen kooperativen Effekt - eine kontinuierliche, gleichgerichtete Umorientierung der permanent formanisotropen Seitengruppen M bis maximal senkrecht zum elektrischen Vektor des Anregungslichtes bewirkt.

Die Lichtexposition kann flächig oder lokal mit linear polarisiertem, kohärentem oder nicht kohärentem, monochromatischem Licht erfolgen, dessen Wellenlänge im Absorptionsbereich der photoinduzierbar konfigurationsveränderlichen Seitengruppen A liegt.

Die Information kann mit einem Laser punktförmig oder mit einem Laser oder einer Lampe flächig unstrukturiert oder unter Verwendung einer Maske oder durch die Einschreibung eines holographischen Brechungsindexgitters bei einer Intensität von 1 bis $500 mW/cm^2$ in einer Zeit zwischen 1 und $30.000 sec$. eingeschrieben werden.

Der Umorientierungsprozeß ist außerordentlich wirksam. Die unterhalb T_g erzielbare Doppelbrechungsänderung Δn beträgt vorzugsweise $0,01$ bis $0,20$, insbesondere $0,05$ bis $0,10$.

Die hohen Werte der photochemisch induzierten Doppelbrechung und des photochemisch induzierten Dichroismus resultieren aus der molekularen Struktur der Seitengruppen, dem kooperativen Mechanismus der lichtinduzierten Orientierung zu einem Zustand gleicher makroskopischer Orientierung der photochromen und nichtphotochromen, aber permanent formanisotropen Seitengruppen.

Die Vorzugsorientierung ist frei wählbar; sie hängt allein von der Wahl der Richtung des elektrischen Vektors des Anregungslichtes in Bezug auf den Polymerkörper ab. Das Ausmaß der Orientierung ist bei konstanter Temperatur und Wellenlänge allein von der eingestrahlten Energie abhängig, die entweder über die Zeit oder in gewissen Grenzen die Leistung der Lichtquelle variiert werden kann. Es sind somit die Orientierung, die Doppelbrechung und der Dichroismus frei wählbare Parameter, die sich unter gleichbleibenden Randbedingungen bei wiederholtem Einschreiben und Löschen exakt reproduzieren lassen.

In den Seitenkettenpolymeren kann eine reproduzierbare, definierte, kontinuierlich durchstimmbare, langzeitstabile Doppelbrechung erzeugt werden. Sie läßt sich in Transmission im polarisierten Licht als definierter Kontrast darstellen. Bei Verwendung von Polymeren, deren Seitengruppen dichroitische Eigenschaften haben, läßt sich entsprechend ein Dichroismus der Absorption oder der Emission reproduzierbar, definiert und kontinuierlich durchstimmbare erzeugen. Durch einheitliche Bestrahlungsbedingungen wird im gesamten Polymerfilm eine einheitliche Orientierung erzeugt. Bei lokaler Variation der Bestrahlungsbedingungen wie Energiedosis und Polarisationsrichtung wird ein hinsichtlich der Vorzugsorientierung der Seitengruppen strukturierter Film erzeugt, was zu Pixeln mit unterschiedlicher optischer Anisotropie führt.

Die Vorzugsrichtung in der Orientierungsverteilung des optisch anisotropen Films kann durch Belichten mit unpolarisiertem aktinischem Licht wieder rückgängig gemacht und die optische Isotropie entlang der Flächennormalen wieder hergestellt werden. Erneute Bestrahlung mit der gleichen Quelle, jedoch veränderter Lage des elektrischen Vektors in Bezug auf den Polymerfilm führt zu einer Modifizierung der Richtung und Größe der optischen Anisotropie. Auf diese Weise kann zwischen verschiedenen Zuständen bezüglich der Richtung und Größe der optischen Anisotropie wiederholt geschaltet werden.

Auf der Grundlage dieser Effekte steht mit den beschriebenen Polymeren im Prinzip ein Medium für die reversible, optische Datenspeicherung zur Verfügung. Wie bei der Herstellung der Filme entfallen auch nach dem Löschen der Information alle Maßnahmen zur Wiederherstellung der Monodomäne.

Die Polymeren lassen sich zur digitalen oder analogen Datenspeicherung im weitesten Sinne, beispielsweise zur optischen Signalverarbeitung, zur Fourier-Transformation und -Faltung oder in der kohärenten optischen Korrelationstechnik, verwenden. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge des Ausleselichts begrenzt. Sie erlaubt eine Pixelgröße von 1 bis 100 μm .

Diese Eigenschaft macht die Polymeren zur Verarbeitung von Bildern und zur Informationsverarbeitung mittels Hologrammen besonders geeignet, deren Reproduktion durch Ausleuchten mit einem Referenzstrahl erfolgen kann. Analog läßt sich das Interferenzmuster zweier monochromatischer kohärenter Lichtquellen mit konstanter Phasenbeziehung speichern und durch den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Vektor des Lichts und der damit verbundenen Vorzugsrichtung im Speichermedium eine höhere Speicherdichte erzeugen. Entsprechend lassen sich dreidimensionale holographische Bilder speichern. Das Auslesen erfolgt durch Beleuchtung des Hologramms mit monochromatischem, kohärentem Licht. Bei der analogen Speicherung können Werte der Grauskala kontinuierlich und orts aufgelöst eingestellt werden. Das Auslesen analog gespeicherter Information geschieht im polarisierten Licht, wobei man je nach Stellung der Polarisatoren das positive oder das negative Bild hervorholen kann. Hierbei kann einerseits der durch die Phasenverschiebung von ordentlichem und außerordentlichem Strahl erzeugte Kontrast des Films zwischen zwei Polarisatoren genutzt werden, wobei die Ebenen des Polarisators vorteilhaft einen Winkel von 45° zur Polarisationsebene des Einschreiblichts bilden und die Polarisationsebene des Analysators entweder senkrecht oder parallel zu der des Polarisators steht. Eine andere Möglichkeit besteht in der Detektion des durch induzierte Doppelbrechung verursachten Ablenkungswinkels des Leselichts.

Die Polymeren lassen sich als optische Komponenten verwenden, die passiv oder optisch schaltbar sein können. So kann die hohe lichtinduzierte optische Anisotropie zur Modulierung der Intensität und/oder des Polarisationszustandes von Licht benutzt werden. Entsprechend kann man aus einem Polymerfilm durch holographische Strukturierung Komponenten herstellen, die Abbildungseigenschaften haben, die mit Linsen oder Gittern vergleichbar sind. Die Polymeren sind weiterhin zur Herstellung von Polarisatoren einsetzbar.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der beschriebenen Polymeren für optische Bauelemente. Als solche optischen Bauelemente sind auch Polarisatoren anzusehen.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können in üblicher Weise durch radikalische Copolymerisation der Monomeren in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie Aceton und Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid in Gegenwart radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C , vorzugsweise bei 40 bis 70°C , möglichst unter Wasser- und Luftausschluß hergestellt werden. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mit-

teln, z.B. Methanol erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen, z.B. mit Chloroform/Methanol gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können selbsttragende Filme bilden.

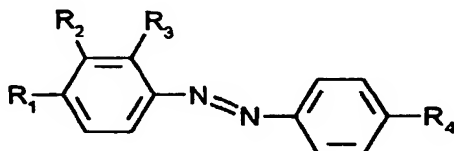
Vorzugsweise werden sie aber auf Trägermaterialien, beispielsweise Glas oder Kunststoffolien, aufgebracht. Dies kann durch verschiedene an sich bekannte Techniken geschehen, wobei das Verfahren danach ausgewählt wird, ob eine dicke oder dünne Schicht gewünscht wird. Dünne Schichten können z.B. durch Spincoaten oder Rakeln aus Lösungen oder der Schmelze, dickere durch Füllen von vorgefertigten Zellen, Schmelzpressen oder Extrudieren erzeugt werden.

Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich - falls nicht anders angegeben - jeweils auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

In Dioxan werden von 4-(N-Methyl-N'-hydroxyethyl)-amino-4'-nitro-azobenzol (MG 300) eine 10^{-3} molare Lösung (Lösung A) und von 1,3-Dinitrobenzol (MG 168) eine 1 molare Lösung (Lösung B) hergestellt. Das 1,3-Dinitrobenzol muß sehr sauber sein und ggf. durch Kristallisation aus Dioxan gereinigt werden. Zur Herstellung der Lösung C wiegt man 30 mg des Farbstoffs in einen 100 ml Pipettierkolben und füllt mit der Lösung B auf. Lösung C zeigt eine deutlich wahrnehmbare Farbvertiefung gegenüber den Lösungen A und B. Von den drei Lösungen werden die langwelligen Absorptionskanten mit einem UV-VIS-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell Lambda 3) in einer 1 cm-Küvette ausgehend von langen Wellenlängen bis zum Anschlag des Schreibers registriert. Man erhält 3 gut voneinander getrennte, im wesentlichen parallel verlaufende Absorptionskanten. Der Vollausschlag des Schreibers definiert die Extinktion 1,0. Die Kante der Lösung C erreicht den Extinktionswert $E_{\text{Lösung C}} = 0,8$ bei $\lambda = 575$ nm, woraus sich die zweite Ablesewellenlänge zu $\lambda + 50 = 625$ nm ergibt. Die zugehörigen Extinktionswerte sind bei $\lambda = 575$ nm für $E_{\text{Lösung A}} = 0,185$ und für $E_{\text{Lösung B}} = 0,06$. Bei 625 nm sind die Extinktionen $E_{\text{Lösung C}} = 0,070$, $E_{\text{Lösung A}} = 0,05$ und $E_{\text{Lösung B}} = 0,025$. Hieraus ergeben sich die Extinktionsdifferenzen $\Delta E_C = 0,73$, $\Delta E_A = 0,05$ und $\Delta E_B = 0,025$. Hieraus folgt für $\Delta \Delta E = 0,56$. Nach der gleichen Methode findet man für die folgenden Verbindungen:



Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ΔΔE
2	CH ₃	H	H	N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	0,18
3	OCH ₃	H	H	N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	0,22
4	Cl	H	H	N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	0,24
5	SO ₂ NH ₂	H	H	N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	0,34
6	CN	H	H	N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	0,40
7	CN	H	CN	N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	0,43
8	CN	CN	H	N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	0,54
9	H	H	H	N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ OH	0,17
10	OCH ₃	H	H	N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ OH	0,24
11	Cl	H	H	N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ OH	0,28
12	CF ₃	H	H	N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ OH	0,39
13	NO ₂	H	H	N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ OH	0,53
14	NO ₂	H	H	OCH ₃	0,09
15	CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	0,17
16	OCH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	0,19
17	H	H	H	N(CH ₃) ₂	0,21
18	Cl	H	H	N(CH ₃) ₂	0,24
19	Br	H	H	N(CH ₃) ₂	0,28
20	CN	H	H	N(CH ₃) ₂	0,48
21	NO ₂	H	H	N(CH ₃) ₂	0,56

Beispiel 22

Der Farbstoff aus Beispiel 1 wird nach literaturbekanntem Verfahren in Methylenchlorid in Gegenwart von Pottasche mit Methacrylchlorid umgesetzt, der resultierende Ester durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt und nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren der ΔΔE-Wert zu 0,48 bestimmt.

Setzt man an Stelle des Farbstoffs aus Beispiel 1 die Farbstoffe aus den Beispielen 4 oder 6 ein und verfährt im übrigen wie vorstehend angegeben, so erhält man ΔΔE-Werte von 0,27 bzw. 0,47.

Damit ist gezeigt, daß es nur auf die Gruppe A ankommt, die aber in weiten Grenzen substituiert sein darf und dadurch die ΔΔE-Werte variiert.

Beispiel 23

Verwendet man in dem Bestimmungsverfahren in Beispiel 1 an Stelle des dort eingesetzten Standards 1.3-Dinitrobenzol eine 1 molare Lösung des 4-Cyano-4'-hydroxybiphenyls, so beträgt der ΔΔE-Wert 0,37, setzt man an Stelle des Standards 1.3-Dinitrobenzols den N-(4-Cyanophenyl)-4-carbamidophenyl-2-oxyethylen-methacrylsäureester ein, so beträgt der ΔΔE-Wert 0,47.

Damit ist gezeigt, daß der Standard austauschbar ist und im Einzelfalle an die Besonderheiten des Systems angepaßt werden kann.

Beispiel 24

Copolymere aus den Methacrylsäureestern der in den Beispielen 1 bis 10 genannten Farbstoffe mit äquimolaren

Mengen von

a) N-(4-Cyanophenyl)-4'-carbamidophenyl)-2-oxyethylen-methacrylsäureester und

b) 4-Cyano-biphenyl-4'-oxyethylen-methacrylsäureester

werden in Chloroform mit AIBN als Radikalstarter polymerisiert. Aus den Copolymeren werden Meßproben auf 2x2 cm große Glasplättchen der Dicke 1.1 mm hergestellt, indem man sie in einem Spincoater (Bauart Süß RC 5) placiert und mit 0,2 ml einer Lösung von 150 g der nachfolgend angegebenen Polymere in 1 Liter absolutem Tetrahydrofuran bei 2000 U/min in 10 sec beschichtet. Die Schicht ist 0,9 µ dick, transparent und amorph. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint die Fläche gleichmäßig dunkel. Anzeichen für polarisierende Bereiche werden nicht beobachtet.

Die Meßplättchen werden mit einem Ar-Ionen Laser mit einer Leistung von 60 mW bei einer Wellenlänge von 514 nm belichtet, wobei sich eine Doppelbrechung aufbaut, die gemessen wird. Man erhält:

Farbstoffbeispiel	$\Delta\Delta E$	Δn	
		Copolymer 24a	Copolymer 24b
10	0,17		0,011
2	0,18	0,021	
3	0,22	0,089	0,079
4	0,24		0,019
6	0,40	0,063	0,074
7	0,43	0,038	0,077
8	0,54	0,024	
1	0,56	0,074	0,116

Das Beispiel zeigt, daß der $\Delta\Delta E$ -Wert unabhängig von der Wahl der Gruppe M die Vertreter mit einer hohen Doppelbrechungsänderung richtig voraussagt.

Patentansprüche

- Polymere mit einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette und davon abzweigenden kovalent gebundenen Seitengruppen der Formeln



worin

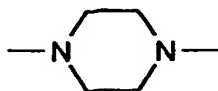
S^1, S^2 die Atome O, S oder den Rest NR^0 bedeuten,

R^0 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

T^1, T^2 den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch -O-, $-NR^0$ - oder $-OSiR^0_2O$ - unterbrochen sein kann und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann, bedeuten,

Q^1, Q^2 eine direkte Einfachbindung, -O-, -COO-, -OCO-, -CONR⁰-, $-NR^0CO$ - oder $-NR^0$ - bedeuten oder

$S^1T^1Q^1$ oder $S^2T^2Q^2$ eine bivalente Gruppe der Formel.



bedeuten,

A eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung aufnehmen kann, bedeutet,

M eine mesogene, formanisotrope Einheit bedeutet
und

n eine ganze Zahl von 2 bis 12 bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß A einen Extinktionsmodul ΔE von größer als 0,2 besitzt, gemessen an einer Verbindung der Formel A-Q¹H oder AQ¹T¹S¹H durch 6 Einzelmessungen, nämlich:

A) A-Q¹H oder AQ¹T¹S¹H in möglichst niedriger Konzentration in einem möglichst wenig polaren Lösungsmittel,

B) Standard in möglichst hoher Konzentration im gleichen Lösungsmittel,

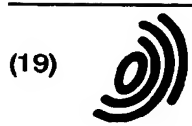
C) A-Q¹H oder AQ¹T¹S¹H und Standard in Konzentration wie oben im gleichen Lösungsmittel

jeweils zweimal an der längerwelligen Kante der Absorptionskurve gemessen, und zwar einmal bei derjenigen Wellenlänge λ , bei der die Extinktion der Kurve c) 0,8 beträgt, und einmal bei der Wellenlänge $\lambda + 50$ nm, wobei man die drei Differenzen der Extinktionen $\Delta E = E_{\lambda} - E_{\lambda+50}$ für die Inhaltsstoffe A) bis C) bildet und also die drei Werte ΔE_A und ΔE_B und ΔE_C erhält, wobei dann der gesuchte Wert $\Delta \Delta E$ die Differenz $\Delta \Delta E = \Delta E_C - (\Delta E_B + \Delta E_A)$ ist.

2. Verbindungen der Formeln

- (1) A - Q¹ - T¹ - S¹ - H
- (2) A - Q¹ - T¹ - S¹ - OC - CH = CH₂
- (3) A - Q¹ - T¹ - S¹ - OC - C(CH₃) = CH₂
- (4) A - Q¹ - T¹ - S¹ - (CH₂)_n - OH
- (5) A - Q¹ - T¹ - S¹ - CH₂ - CHOH - CH₃
- (6) A - Q¹ - T¹ - S¹ - CH(CH₃) - CH₂OH

und Acrylate und Methacrylate der Verbindungen (4) bis (6), wobei A, Q¹, T¹, S¹ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 823 442 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
01.04.1998 Patentblatt 1998/14

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 246/00**, C07C 255/50,
C07C 255/54, C09K 19/38,
G11B 7/24

(43) Veröffentlichungstag A2:
11.02.1998 Patentblatt 1998/07

(21) Anmeldenummer: 97112809.5

(22) Anmeldetag: 25.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 07.08.1996 DE 19631864

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Berneth, Horst, Dr.
51373 Leverkusen (DE)

- Claussen, Uwe, Dr.
51379 Leverkusen (DE)
- Kostromine, Serguei, Dr.
53913 Swisttal (DE)
- Neigl, Ralf, Dr.
51373 Leverkusen (DE)
- Ruebner, Joachim, Dr.
10409 Berlin (DE)
- Ruhmann, Ralf, Dr.
12619 Berlin (DE)

(54) **Photoadressierbare Seitengruppenpolymere**

(57) Die Erfindung stellt eine optische Methode bereit, die anhand 6 einfacher Messungen eine Aussage über die Eignung von Antennen (Gruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können) für den Einbau in photoadressierbare Polymeren zuläßt.

EP 0 823 442 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 2809

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 090 282 A (BASF) * Anspruch 1 *	1	C08F246/00 C07C255/50 C07C255/54 C09K19/38 G11B7/24
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F G11B C07C C09K G03F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 1998	
		Prüfer Cauwenberg, C	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)